



(19) BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

# Offenlegungsschrift

(10) DE 195 18 407 A 1

(51) Int. Cl. 6:

**C01B 13/02**

B 01 D 53/047

// C01B 39/14,39/20

DE 195 18 407 A 1

(21) Aktenzeichen: 195 18 407.6

(22) Anmeldetag: 19. 5. 95

(43) Offenlegungstag: 21. 11. 96

(71) Anmelder:

Bayer AG, 51373 Leverkusen, DE

(72) Erfinder:

Reiß, Gerhard, 51375 Leverkusen, DE; Puppe, Lothar,  
Dr., 51399 Burscheid, DE; Hees, Bruno, 40764  
Langenfeld, DE

(56) Entgegenhaltungen:

Chem.-Abstr. 107 (1987)  
, Ref.-Nr. 136911h, betreffend  
die JP 62-1 48 304 A;

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

(54) Verfahren zur adsorptiven Sauerstoffanreicherung von Luft mit Mischungen aus Molekularsieb-Zeolithen

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Sauerstoffanreicherung von Luft unter Einsatz der Vakuum-Swing-Adsorption (VSA) und/oder Druck-Swing-Adsorption (PSA).

DE 195 18 407 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 09. 96 602 047/361

8/25

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Sauerstoffanreicherung von Luft unter Einsatz der Vakuum-Swing-Adsorption (VSA) und/oder, Druck-Swing-Adsorption (PSA).

- 5 Die direkte Erzeugung von Sauerstoff aus Luft bei Umgebungstemperaturen wird industriell bereits umfangreich mit Molekularsieb-Zeolithen durchgeführt (vgl. z. B. Gas Review Nippon, S. 13, No. 5, 1985). Hierbei wird die bevorzugte Adsorption von Stickstoff gegenüber Sauerstoff ausgenutzt, d. h. der Stickstoff der Luft wird adsorbiert, die weniger stark adsorbierten Komponenten wie Sauerstoff und Argon werden beim Durchströmen der Luft durch eine Zeolithschüttung am Austritt dieser Schüttung als Produkt aufgefangen. Die Desorption des 10 adsorbierten Stickstoffs kann dann z. B. durch Evakuieren der Schüttung erfolgen. Für diesen Fall bezeichnet man den Prozeß als Vakuum-Swing-Adsorption (VSA), im Gegensatz zur ebenfalls bekannten Pressure-Swing-Adsorption (PSA). Einen kontinuierlichen Prozeß erreicht man im VSA-Prozeß durch folgende Verfahrensschritte: a) Durchleiten von Luft durch Zeolithschüttung bei z. B. 1 atm; an der Austrittseite wird O<sub>2</sub>-reiches Gas abgezogen; b) Evakuieren der Schüttung mit einer Vakuumpumpe auf einen Unterdruck von etwa 100 bis 15 300 mbar im Gegenstrom der Luftströmung; c) Befüllen der Schüttung mit O<sub>2</sub>-reichem Gas auf 1 atm im Gegenstrom zur Luftströmung (siehe z. B. Fig. 1). Im PSA-Prozeß wird Schritt b) bei ca. 1 atm unter Spülung mit einem Teil des O<sub>2</sub>-reichen Gases durchgeführt. Im PVSA-Prozeß wird die Trennung bei 1,1 bis 2 bar und die Desorption bei ca. 200 bis 500 mbar (Minimaldruck) durchgeführt. Ziel dieses Prozesses ist immer eine hohe 20 Produktrate — bezogen auf eingesetzte Zeolithmenge — zu erhalten und eine hohe O<sub>2</sub>-Ausbeute (= Verhältnis von O<sub>2</sub>-Menge im Produkt zu O<sub>2</sub>-Menge der eingestromten Luft) zu erreichen.
- Bedingt durch die drei obengenannten Schritte hat man meist drei Zeolithschüttungen, d. h. drei Adsorber, die zyklisch betrieben werden.

Die Wirtschaftlichkeit derartiger Anlagen wird durch die Investition, wie z. B. Adsorptionsmittelmenge, Vakuumpumpengröße, und insbesondere durch die Betriebskosten, wie Stromverbrauch der Vakuumpumpen, beeinflußt. Es wurden daher Zeolithe hergestellt, mit denen es möglich ist hohe Stickstoffadsorptionen zu erreichen, so daß die eingesetzte Zeolithmenge reduziert werden konnte. Derartige Ca-Zeolithe-A werden in EP-A-128 545 beschrieben.

In EP-A-78 966 wird zur Erhöhung der Stickstoff-Adsorptionsleistung ein hoch ausgetauschter Ca-Zeolith X eingesetzt.

30 Auch in Fig. 1 der EP-A-109 063 wird ein hoch ausgetauschter Ca-Zeolith X für die Sauerstoffanreicherung von Luft empfohlen, wobei dargestellt wird, daß mit zunehmendem Ca-Gehalt des Zeolith X die N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>-Selektivität und damit die O<sub>2</sub>-Ausbeute erhöht werden kann.

Aus JP 87/148 304 ist ein Sauerstoffanreicherungsprozeß bekannt, bei dem anstelle eines Adsorbers mit einer Zeolithschüttung ein Adsorber mit speziellen Anordnungen verschiedener Zeolithtypen eingesetzt wird. Der 35 Adsorber enthält an der Lufteintrittsseite Zeolithe vom Na-X-, Na-Y- oder Ca-X-Typ und an der Luftpaustrittsseite vom Ca-Na-A-Typ.

In Beispiel 3 der EP-A-374 631 wird in der Lufteintrittszone ein CaA-Zeolith mit niedriger N<sub>2</sub>-Adsorption und an der Austrittszone ein CaA-Zeolith mit hoher N<sub>2</sub>-Adsorption eingesetzt, wobei der CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt der Zeolithe des Beispiels 3 etwa gleich groß ist (0,75 CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Die unterschiedlichen N<sub>2</sub>-Beladungen röhren von 40 unterschiedlichen Aktivierungen her.

40 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein energiegunstiges VSA-PVSA-Verfahren zur Sauerstoffanreicherung von Luft mit Hilfe einer verbesserten O<sub>2</sub>-Ausbeute, d. h. einer verbesserten N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>-Selektivität der Gesamtschüttung zur Verfügung zu stellen.

Es wurde nun gefunden, daß überraschenderweise die Sauerstoffanreicherung von Luft mittels bestimmter 45 Kombinationen spezieller Zeolithschüttungen mit erhöhter O<sub>2</sub>-Ausbeute bzw. reduziertem Energieverbrauch bei Lufttemperaturen von 20 bis 50°C durchgeführt werden kann, wobei sich in der Lufteintrittszone des Adsorbers ein Ca-Zeolith X befindet, dessen CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Verhältnis 0,4 bis 0,75 beträgt.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Sauerstoffanreicherung von Luft bei Temperaturen von 20 bis 50°C mittels Vakuum-Swing-Adsorption (VSA) oder Druck-Swing-Adsorption (PSA) oder mittels einer Kombination aus VSA und PSA, bei dem die Luft durch einen Adsorber geleitet wird, der mit Schüttungen aus Zeolithgranulaten gefüllt ist, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß im Adsorber mindestens zwei Schüttungen vorliegen, wobei die Schüttung an der Lufteintrittsseite des Adsorbers aus Na-Ca-Zeolith X mit einem SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Verhältnis von 2,0 bis 2,5 und mit einem CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Verhältnis von 0,4 bis 0,75 besteht, das der Lufteintrittstemperatur angepaßt ist, und die Schüttung an der Luftpaustrittsseite des Adsorbers aus Na-Ca-Zeolith A mit einem CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Verhältnis von 0,5 bis 1,0 besteht oder aus Na-Ca-Zeolith X mit einem CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Verhältnis, das über dem CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Verhältnis des Na-Ca-Zeolithen-X an der Eintrittsseite liegt und 0,4 bis 1,0 beträgt, besteht. Bei einer Lufteintrittstemperatur von 20 bis 30°C beträgt das CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Verhältnis des Na-Ca-Zeolithen X an der Eintrittszone 0,4 bis 0,6, bei einer Lufteintrittstemperatur von 30 bis 40°C 0,55 bis 0,65 und bei einer Lufteintrittstemperatur von 40 bis 50°C 0,6 bis 0,75.

60 Bevorzugt liegt die Schüttung an der Lufteintrittsseite des Adsorbers in einer Menge von 25 bis 75 Gew.-%, besonders bevorzugt von 25 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Schüttungen, vor.

Der Anteil der Schüttung an der Luftpaustrittsseite, insbesondere wenn es sich um Na-Ca-Zeolith X mit einem CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Verhältnis von 0,75 bis 1,0 handelt, ist um so höher je höher die Temperatur der Luft an der Lufteintrittsseite des Adsorbers ist.

65 Die eingesetzten Na-Ca-Zeolithe X weisen vorzugsweise ein SiO<sub>2</sub>/M<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Verhältnis von 2,0 bis 3,0, besonders bevorzugt von 2,0 bis 2,5, auf.

Bei den Zeolithschüttungen handelt es sich vorzugsweise um einen Zeolithen je Schüttung. In einer Schüttung kann der Zeolith jedoch auch mit unterschiedlichen Ca-Gehalten vorliegen, wobei der Zeolith bevorzugt in

Richtung des Luftaustrittes die höheren Ca-Gehalte aufweist.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird prinzipiell wie herkömmliche PSA- bzw. VSA-Verfahren durchgeführt. Derartige Verfahren werden z. B. in Gas Separation und Purification 1991, Vol 5, June, Seite 89 bis 90 beschrieben.

Neben den oben genannten Ca-ausgetauschten Zeolithen A und X, insbesondere den hochausgetauschten, können auch mit anderen Kationen ausgetauschte Zeolithe verwendet werden. So kann das Calcium teilweise oder ganz durch Strontium oder auch Magnesium ersetzt werden (siehe auch US-3 313 091). 5

Es kann angebracht sein, zur Trocknung des Gasstroms (Luftstroms) zusätzlich eine Schicht, bestehend z. B. aus Kieselgel, vor die eigentlichen Adsorptionsschichten einzusetzen.

Die Erfindung soll anhand der nachfolgenden Beispiele näher erläutert werden. 10

### Beispiele

#### Herstellung der Zeolithgranulate

##### Probe A

Ein Na-Ca-Zeolith X-Granulat wurde entsprechend EP-A 0 170 026, Beispiel 15, hergestellt, wobei die Behandlung mit  $\text{CaCl}_2$ -Lösung 3mal erfolgte und bei  $600^\circ\text{C}$  mit trockenem Stickstoff kalziniert wurde. Der Ca-Gehalt lag bei einem  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis von 0,96. Das  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis des Zeolithen betrug 2,35. 20

##### Probe B

Ein Na-Ca-Zeolith X-Granulat wurde entsprechend EP-A 0 170 026, Beispiel 15, hergestellt, wobei die Behandlung mit  $\text{CaCl}_2$ -Lösung 1mal mit reduzierter Austauschzeit erfolgte und bei  $600^\circ\text{C}$  mit trockenem Stickstoff kalziniert wurde. Der Ca-Gehalt lag bei einem  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis von 0,6. Das  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis des Zeolithen betrug 2,35. 25

##### Probe C

Ein Na-Ca-Zeolith A-Granulat wurde entsprechend BP-A 0 170 026, Beispiel 2, hergestellt. Die Kalzinierung erfolgte mit Stickstoff bei 500 bis  $600^\circ\text{C}$ . Der Ca-Gehalt lag bei einem  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis von 0,72. 30

##### Probe D

Ein Na-Ca-Zeolith X-Granulat wurde entsprechend EP-A 0 170 026, Beispiel 15, hergestellt, wobei die Behandlung mit  $\text{CaCl}_2$ -Lösung 1mal mit reduzierter Austauschzahl erfolgte und bei  $600^\circ\text{C}$  mit trockenem Stickstoff kalziniert. Der Ca-Gehalt lag bei einem  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis von 0,43. Das  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis des Zeolithen betrug 2,35. 35

##### Probe E

Ein Na-Ca-Zeolith X-Granulat wurde entsprechend EP-A 0 170 026, Beispiel 15, hergestellt, wobei die Behandlung mit  $\text{CaCl}_2$ -Lösung 1mal erfolgte und bei  $600^\circ\text{C}$  mit trockenem Stickstoff kalziniert wurde. Der Ca-Gehalt lag bei einem  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis von 0,72. Das  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis des Zeolithen betrug 2,35. 45

##### Probe F

Ein Na-Ca-Zeolith A-Granulat wurde entsprechend EP-A 0 170 026, Beispiel 2, hergestellt und mit trockener Luft bei  $600^\circ\text{C}$  aktiviert. Der Ca-Gehalt lag bei einem  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis von 0,72. 50

##### Probe G

Ein Na-Ca-Zeolith X-Granulat wurde entsprechend EP-A 0 170 026, Beispiel 15, hergestellt, wobei die Behandlung mit  $\text{CaCl}_2$ -Lösung zweimal erfolgte und bei  $600^\circ\text{C}$  mit trockenem Stickstoff kalziniert wurde. Der Ca-Gehalt lag bei einem  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis von 0,83. Das  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis des Zeolithen betrug 2,35. 55

60

65

Tabelle 1

## Adsorptionseigenschaften der Proben A/B/C/D/E/F/G

	Probe A	Probe B	Probe C	Probe D	Probe E	Probe F	Probe G
Zeolith	NaCa-X	NaCa-X	NaCa-A	NaCa-X	NaCa-X	NaCa-A	NaCa-X
CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,96	0,6	0,72	0,43	0,72	0,72	0,83
Stickstoffadsorption bei 1 atm, 25°C in Nl/kg	18	12	14	11	12	8	15,5
Sauerstoffadsorption bei 1 atm, 25°C in Nl/kg	5,8	4,3	4,8	4,3	4,5	2,9	5,1
Verhältnis N <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> bei 1 atm, 25°C	3,10	2,79	2,92	2,55	2,67	2,76	3,04

- In allen Versuchsdurchführungen bleiben folgende Daten konstant:  
 Adsorberinnendurchmesser: 1000 mm  
 Adsorberoberschütt Höhe: 2200 mm  
 Enddruck beim Evakuieren: 200 mbar  
 120 kg mittelporiges Kieselgel am Lufteintrittsende des Adsorbers; darüber 1.400 Liter pro Adsorber an granulierte Zeolithen, Körnung 2 bis 3 mm.  
 Die Anlage, in der die Sauerstoffanreicherung durchgeführt wurde, ist schematisch in Fig. 1 dargestellt.  
 Umgebungsluft wird über Gebläse G, Erhitzer H, Ventil 11A in Adsorber A (bei 1 bar (abs), mit 75% rel. Feuchte) eingeleitet. Sauerstoffreiches Gas wird über Ventil 14A, Gebläse R (bei 1 bar (abs)) als Produkt abgezogen. Zeit der Luftprennung ist 1 Minute; Ventile 12A, 13A sind geschlossen. Über den Erhitzer H können verschiedene Temperaturen der eintretenden Luft eingestellt werden.  
 Gleichzeitig wird Adsorber B über Ventil 12B und Vakuumpumpe V auf 200 mbar evakuiert, wobei die Ventile 11B, 13B, 14B des Adsorbers B geschlossen sind.  
 Gleichzeitig wird Adsorber C innerhalb einer Minute mit sauerstofffreiem Gas (Produkt) über Ventil 15, Ventil 13C, von 200 mbar auf 1 bar (abs) aufgefüllt, wobei Ventile 11C, 12C, 14C geschlossen sind.  
 Die Saugleistung der Vakuumpumpe V und damit der Enddruck des Vakuums kann verändert werden.  
 Zur Auswertung der Versuche wurde die produzierte Gasmenge mit einer O<sub>2</sub>-Volumenkonzentration von 90% und die über das Gebläse G zugeführte Luftmenge gemessen. Kenndaten der Güte des Verfahrens sind die produzierte sauerstoffreiche Luftmenge und die Sauerstoffausbeute (= O<sub>2</sub>-Menge des Produktes zu O<sub>2</sub>-Menge der eintretenden Luft).

## Beispiel 1 (Vergleich)

Probe A wurde im Adsorber eingesetzt. Die H<sub>2</sub>-O-Restbeladung des aktivierten Zeolithen lag unter 0,5 Gew.-% (nach DIN 8948; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Methode). Die Zeolithmenge pro Adsorber betrug 905 kg. Die Sauerstoffanreicherung erfolgte gemäß obigen Ausführungen. Folgende Daten wurden ermittelt:

Temperatur der Luft am Eintritt [°C]	30	40
Produktmenge [Nm <sup>3</sup> /h]	44	46,5
O <sub>2</sub> -Ausbeute [%]	37	43

## Beispiel 2 (Vergleich)

Probe B wurde im Adsorber eingesetzt (905 kg/Adsorber). Die H<sub>2</sub>O-Restbeladung des aktivierten Zeolithen lag unter 0,5 Gew.-%. Folgende Daten wurden ermittelt:

Temperatur der Luft am Eintritt [°C]	30	40
Produktmenge [Nm <sup>3</sup> /h]	48	45
O <sub>2</sub> -Ausbeute [%]	43	40

5

10

**Beispiel 3 (Vergleich)**

Probe C wurde im Adsorber eingesetzt (905 kg/Adsorber). Die H<sub>2</sub>O-Restbeladung des aktivierten Zeoliths lag unter 0,5 Gew.-%. Folgende Daten wurden ermittelt:

15

Temperatur der Luft am Eintritt [°C]	20	30	40	50
Produktmenge [Nm <sup>3</sup> /h]	48	48	49,5	49
O <sub>2</sub> -Ausbeute [%]	39	43	46	46

20

25

**Beispiel 4 (Vergleich)**

Über die Zone mit dem Trockenmittel wurden 450 kg Probe A und darüber 455 kg Probe C in den Adsorber gefüllt. Folgende Daten wurden ermittelt:

30

Temperatur der Luft am Eintritt [°C]	20	30	40	50
Produktmenge [Nm <sup>3</sup> /h]	42	41	44,2	43,5
O <sub>2</sub> -Ausbeute [%]	37	40	42	44,5

35

40

**Beispiel 5 (erfindungsgemäß)**

Über die Trockenmittelzone wurden in den Adsorber 450 kg der Probe B und darüber 455 kg der Probe A eingefüllt.

45

Temperatur der Luft am Eintritt [°C]	30	40
Produktmenge [Nm <sup>3</sup> /h]	49	50
O <sub>2</sub> -Ausbeute [%]	46	49

50

55

**Beispiel 6 (erfindungsgemäß)**

60

Über der Trockenmittelzone wurden in den Adsorber 450 kg der Probe B und darüber 455 kg der Probe C eingefüllt.

65

5	Temperatur der Luft am Eintritt [°C]	20	30	40
	Produktmenge [Nm <sup>3</sup> /h]	51	52	52,5
	O <sub>2</sub> -Ausbeute [%]	40,5	47	50

10

**Beispiel 7 (erfindungsgemäß)**

Über der Trockenmittelzone wurden in den Adsorber 450 kg der Probe D und darüber 455 kg der Probe C eingefüllt.

20

20	Temperatur der Luft am Eintritt [°C]	20	30	40
	Produktmenge [Nm <sup>3</sup> /h]	48	46	46,9
	O <sub>2</sub> -Ausbeute [%]	43	44	45,5

25

**Beispiel 8 (erfindungsgemäß)**

Über der Trockenmittelzone wurden in den Adsorber 450 kg der Probe E und darüber 455 kg der Probe C eingefüllt.

35

35	Temperatur der Luft am Eintritt [°C]	30	40	50
	Produktmenge [Nm <sup>3</sup> /h]	45,3	46,5	48
	O <sub>2</sub> -Ausbeute [%]	43	45,5	49

40

**Beispiel 9 (Vergleich, gemäß EP-A 0 374 631, Beispiel 3)**

45

Über die Zone mit dem Trockenmittel wurden 450 kg der Probe F und darüber 455 kg der Probe C gefüllt. Folgende Daten wurden ermittelt:

50

50	Temperatur der Luft am Eintritt [°C]	30	40
	Produktmenge [Nm <sup>3</sup> /h]	48	49,5
	O <sub>2</sub> -Ausbeute [%]	44,05	47,5

55

60

**Beispiel 10 (Vergleich)**

Über die Zone mit dem Trockenmittel wurden 450 kg der Probe G und darüber 455 kg der Probe A gefüllt. Folgende Daten wurden ermittelt:

65

Temperatur der Luft am Eintritt [°C]	30	40
Produktmenge [Nm <sup>3</sup> /h]	44	47
O <sub>2</sub> -Ausbeute [%]	37	42,5

5

10

Es wurde gefunden, daß mit einem Adsorptionsbett bestehend aus zwei Schüttungen gegenüber einem Adsorptionsbett bestehend jeweils nur aus einer entsprechenden Einzelschüttung die Ausbeute verbessert wird.

Nach Tabelle 1 (N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>-Verhältnis) müßte die Probe A mit dem hohen Ca-Gehalt von 0,96 gegenüber der Probe B mit dem mittleren Ca-Gehalt von 0,6 bessere Eigenschaften bei der O<sub>2</sub>-Anreicherung zeigen. Entgegen bisheriger Kenntnis hat aber im untersuchten Temperaturbereich von 30 bis 40°C die Probe B (Beispiel 2) eine höhere Ausbeute als Probe A (Beispiel 1).

Im untersuchten Temperaturbereich von 30 bis 40°C hat der eingesetzte Ca-Zeolith A (Probe C) bessere Eigenschaften als Probe B. Es war daher überraschend, daß mit der aus Kombination der Proben B und C noch bessere Ausbeuten als mit der Schüttung bestehend aus Probe C erreicht wurden.

Beispiel 10 zeigt im Vergleich zu Beispiel 3, daß durch eine Anordnung zweier Ca-Zeolith A-Schüttungen zwar eine Verbesserung der Ausbeute erreicht wird, diese Verbesserung jedoch nur etwa 1% (abs.) beträgt und damit weit unter der vorteilhaften Einrichtung einer Zone aus einem Ca-Zeolith X am Adsorbereintritt liegt. Außerdem ist es nicht möglich, Ca-Zeolith A-Mischungen so herzustellen, daß eine optimale Angleichung an die Lufttemperatur erreicht wird. Während man bei Ca-Zeolith A-Mischungen einen großen Unterschied in den N<sub>2</sub>-Beladungen benötigt, ist bei Ca-Zeolith X nicht die N<sub>2</sub>-Beladung, sondern der Ca-Gehalt von entscheidender Bedeutung. Anscheinend beeinflußt der Ca-Gehalt des Ca-Zeolith X die N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>-Selektivität. Die N<sub>2</sub>-Beladung der Einzelkomponenten-Isotherme wird zwar mit dem Ca-Gehalt erhöht, macht sich im dynamischen Luftprenzprozeß aber wenig bemerkbar.

Beispiel 4 zeigt, daß der eingesetzte Ca-Zeolith X mit sehr hohem CaO-Gehalt (Probe A; 0,96 CaO) im Bereich der Eintrittszone bei üblichen Eintrittstemperaturen von 20 bis 50°C keine verbesserten Ausbeuten gegenüber dem reinen Ca-Zeolith A (Beispiel 3) liefert.

Der Vergleich der Beispiele 6, 7 und 8 zeigt, daß für einen Temperaturbereich von 20 bis 50°C der Ca-Gehalt des Ca-Zeolithen X in der Eintrittszone in Abhängigkeit von der Temperatur zwischen 0,4 und 0,75 liegen muß. Zu hoher oder zu niedriger Ca-Gehalt des Ca-Zeolith X reduziert die Ausbeute.

Tabelle 2 zeigt, daß z. B. im Bereich von 30 bis 40°C das CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Verhältnis etwa 0,6 im Ca-Zeolithen X in der Eintrittszone betragen sollte. Die Ausbeuten dieser Anordnung (Beispiel 6) sind wesentlich höher als das erwartete arithmetische Mittel der Anordnungen aus Beispiel 7 (0,43 CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) und Beispiel 8 (0,72 CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

20

25

30

35

40

Tabelle 2

	CaX-Zeolith	O <sub>2</sub> -Ausbeute 30°C	O <sub>2</sub> -Ausbeute 40°C
Beispiel 7	0,43 CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	44	45,5
Beispiel 6	0,60 CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	46	49
Beispiel 8	0,72 CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	43	45,5
Rechnerisch ermittelt	0,6 CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	43,41	45,5

45

50

55

60

In der Kombination CaX-Zeolith in der Eintrittszone und CaA-Zeolith in der Austrittszone ergibt nicht jeder CaX-Zeolith eine Verbesserung. Es ist auch überraschend, daß ein CaX-Zeolith, der als Einzelschüttung schlechter in der Ausbeute ist als ein Ca-Zeolith A in der Einzelschüttung, in Kombination mit diesem Ca-Zeolith A bessere Ausbeuten liefert (Vergleich der Beispiele 2 und 3 mit Beispiel 6).

65

Bei einer Lufttemperatur von 20°C zeigt das erfindungsgemäße Beispiel 7 mit Ca-Zeolith X in der Eintrittszone mit einem CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Verhältnis von 0,43 bessere Ausbeuten als Beispiel 6 mit Ca-Zeolith X mit 0,6 CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und ebenfalls bessere Eigenschaften als Beispiel 3 (Schüttung bestehend nur aus CaA-Zeolith).

Beispiel 4 zeigt, daß in der Eintrittszone der Ca-Zeolith X mit hohem Ca-Austauschgrad von 0,96 für Temperaturen von 20 bis 50°C nicht einsetzbar ist und bei 20 bis 50°C schlechter als ein Ca-Zeolith X mit geringerem CaO-Gehalt ist.

Bei einer Lufttemperatur von 50°C zeigt das erfundungsgemäße Beispiel 8 mit Ca-Zeolith X mit 0,72 CaO/

5 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in der Eintrittszone bessere Ausbeuten als die Kombination mit Ca-Zeolith X mit 0,96 CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und ebenfalls bessere Eigenschaften als „die Schüttung in Beispiel 3 (bestehend nur aus CaA-Zeolith).“

Beispiel 5 zeigt, daß im Temperaturbereich der eintretenden Luft von 30 bis 40°C eine Schüttung aus ausgetauschtem Ca-Zeolith X (Probe B) in der Eintrittszone und hoch ausgetauschtem Ca-Zeolith X in der Austrittszone (Probe A) bessere O<sub>2</sub>-Ausbeuten liefert als die entsprechenden Einzelschüttungen (Beispiele 2 und

10 1).

Beispiel 10 zeigt, daß im untersuchten Temperaturbereich eine Ca-Zeolith X-Anordnung mit CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Verhältnissen von über 80% keine wesentlichen Verbesserungen bringt, d. h. die Ausbeute durch einen hochausgetauschten Ca-Zeolith X am Austritt nicht verbessert werden kann.

15

#### Patentansprüche

- 1, Verfahren zur Sauerstoffanreicherung von Luft bei Temperaturen von 20 bis 50°C mittels VSA oder PSA oder mittels einer Kombination aus VSA und PSA, bei dem die Luft durch einen Adsorber geleitet wird, der mit Schüttungen aus Zeolithgranulaten gefüllt ist, dadurch gekennzeichnet, daß im Adsorber mindestens  
20 zwei Schüttungen vorliegen, wobei die Schüttung an der Lufteintrittsseite des Adsorbers aus Na-Ca-Zeolith X mit einem SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Verhältnis von 2,0 bis 2,5 und einem CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Verhältnis von 0,4 bis 0,75 besteht, das der Lufteintrittstemperatur angepaßt ist, wobei bei einer Lufteintrittstemperatur von 20 bis 30°C das CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Verhältnis des Na-Ca-Zeolithen X an der Eintrittszone 0,4 bis 0,6, bei einer Lufteintrittstemperatur von 30 bis 40°C das CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Verhältnis des Na-Ca-Zeolithen X an der Eintrittszone 0,55 bis 0,65 und bei einer Lufteintrittstemperatur von 40 bis 50°C das CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Verhältnis des Na-Ca-Zeolithen X an der Eintrittszone 0,6 bis 0,75 beträgt, und die Schüttung an der Luftaustrittsseite des Adsorbers aus Na-Ca-Zeolith A mit einem CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Verhältnis von 0,5 bis 1,0 besteht oder aus Na-Ca-Zeolith X mit einem CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Verhältnis von 0,4 bis 1,0, das über dem CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Verhältnis des Na-Ca-Zeolithen X an der Eintrittsseite liegt, besteht.  
25
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Schüttung in der Lufteintrittszone des Adsorbers in einer Menge von 25 bis 75 Gew.-% der Gesamtzeolithschüttung vorliegt.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Schüttung in der Lufteintrittszone des Adsorbers in einer Menge von 25 bis 50 Gew.-% der Gesamtzeolithschüttung vorliegt.

35

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

40

45

50

55

60

65

**- Leerseite -**

